

CR 1714

Docket No. 198956US0 bj



## IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Mario SANDOR, et al.

GAU: 1714

SERIAL NO: 09 702,724

EXAMINER:

FILED: November 01, 2000

FOR: AQUEOUS POLYMER DISPERSIONS

## REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS  
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number [US App No], filed [US App Dt], is claimed pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §120**.
- Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §119(e)**
- Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of **35 U.S.C. §119**, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

COUNTRY  
GERMANYAPPLICATION NUMBER  
199 54 619.3MONTH/DAY/YEAR  
November 12, 1999RECEIVED  
FEB 5 2001  
100 MAIL ROOM

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- are submitted herewith
- will be submitted prior to payment of the Final Fee
- were filed in prior application Serial No. filed
- were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT IB 304.
- (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and  
(B) Application Serial No.(s)
  - are submitted herewith
  - will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

475 L'Enfant Plaza, Southwest  
Washington, D.C. 20024  
Registration Number 22,225OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.Norman E. Oblon  
Registration No. 24,618

22850

Tel: (703) 413-2000  
Fax: (703) 413-2220  
(OSMMN 1098)

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

RECEIVED  
FEB - 5 2001  
TC 1700 MAIL ROOM

Aktenzeichen: 199 54 619.3

Anmeldetag: 12. November 1999

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Wässrige Polymerdispersionen

IPC: C 08 F, C 08 J, C 09 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 13. Oktober 2000  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

## wässrige Polymerdispersionen

## Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft wässrige Polymerdispersionen, worin die Polymerteilchen zwei voneinander verschiedene Polymerphasen P1 und P2 mit unterschiedlichen theoretischen Glasübergangstemperaturen  $T_g^{(1)}$  und  $T_g^{(2)}$  aufweisen.

10

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung derartiger Polymerdispersionen. Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung der Polymerdispersionen als Bindemittel in Beschichtungsmitteln. Die Erfindung betrifft auch Latexfarben, die derartige Polymerdispersionen als Bindemittel enthalten.

Gemäss ihrer Fähigkeit, Licht zu reflektieren, werden Farben üblicherweise in drei Kategorien eingeteilt:

20 1. Mattanstrichfarben mit einem Spiegelglanz von weniger als 15% Reflektion,

2. Seidenglanzfarben mit einem Spiegelglanz von etwa 35% bis 50% Reflektion und

25

3. Hochglanzfarben mit einem Spiegelglanz von >70% Reflektion, jeweils bezogen auf Licht mit einem Auftreffwinkel von 60°.

30 Farben auf Lösungsmittelbasis können leicht in diesen drei Kategorien formuliert werden. Bei Latexfarben, d.h. bei Farben, die neben einem Pigment als farbgebendem Bestandteil eine wässrige, filmbildende Polymerdispersion als Bindemittel enthalten, ist es schwierig, einen hohen Spiegelglanz zu erreichen. Der im Ver-

35 gleich zu Farben auf Ölbasis niedrigere Glanz von Latexfarben hat seine Ursache im Prozess der Filmbildung. Im Vergleich zu dem auf molekularer Ebene gelösten Polymer der Ölfarben haben Latexpolymeren üblicherweise ein höheres Molekulargewicht und liegen als individuelle Teilchen vor. Ein verzögter oder sehr beschränkter

40 Fluss der Makromoleküle beim Prozess der Filmbildung ist die Folge. Dieser Umstand sowie bleibende Texturen sind die wesentlichen Ursachen dafür, dass mit Latexfarben üblicherweise nur ein geringer Glanz erzielt werden kann.

45

NAE 0417 99 KSc 135 ew 12.November 1999

In pigmentierten Beschichtungsmitteln auf Basis wässriger Polymerdispersionen hängt die Qualität der Beschichtung wesentlich von der Fähigkeit der Polymerteilchen ab, beim Trocknen des Beschichtungsmittels die Pigmentteilchen und gegebenenfalls vorhandene Füllstoff zu binden und einen zusammenhängenden polymeren Film auszubilden. Dieser Vorgang ist naturgemäß umso schwieriger, je höher der Anteil an Pigmenten und Füllstoffen in dem Beschichtungsmittel ist.

10 Die EP-A 429 207 beschreibt wässrige Polymerdispersionen, deren Polymerteilchen eine Kern-Schale-Struktur aufweisen, wobei die den Kern bildenden Polymere eine höhere Glasübergangstemperatur aufweisen als die Polymere, welche die Schale bilden. Die Polymerteilchen weisen eine Teilchengröße im Bereich von 20 bis 15 70 nm auf. Die dort beschriebenen Polymerdispersionen werden zur Herstellung niedrig pigmentierter Beschichtungsmittel mit verbessertem Glanz und verbesserter Blockfestigkeit verwendet. Nachteilig ist die geringe Teilchengröße, die zur Viskositätsproblemen und Stabilitätsproblemen bei der Herstellung der Polymerdispersionen führt.

In der US-A 5,182,327 werden wässrige Polymerdispersionen und daraus hergestellte, hochglänzende Latexfarben beschrieben. Das mittlere Molekulargewicht der in den Dispersionen enthaltenen Polymere liegt unterhalb 150.000. Die Polymere sind zudem mit 3 bis 20 Gew.-% einer olefinischen Carbonsäure funktionalisiert. Die Farben zeigen eine schlechte Blockfestigkeit, vermutlich aufgrund des geringen Molekulargewichts. Zudem sind die Beschichtungen im feuchten Zustand empfindlich gegenüber mechanischen Einwirkungen.

30 Insbesondere ihre Scheuerfestigkeit lässt zu wünschen übrig.

In der US-A 5,506,282 werden wässrige Beschichtungsmittel auf Basis von Polymerdispersionen beschrieben, die zwei unterschiedliche Polymerteilchensorten mit unterschiedlichen Polymerteilchen durchmessen enthalten. Die EP-A 466 409 beschreibt ebenfalls einen Blend zweier verschiedener wässriger Polymerdispersionen, worin die eine Sorte der Polymerteilchen eine Glasübergangstemperatur oberhalb Raumtemperatur und die andere Polymerteilchensorte eine Glasübergangstemperatur unterhalb 20°C aufweist. Aus der EP-A 761 778 sind ähnliche Beschichtungsmittel bekannt, wobei hier die Polymerteilchen neben einer unterschiedlichen Glasübergangstemperatur auch unterschiedliche Teilchengrößen aufweisen.

## 3

Beschichtungsmittel, die verschiedene Polymerteilchensorten enthalten, sind naturgemäß aufwendiger in ihrer Herstellung, da die unterschiedlichen Polymerteilchensorten in separaten Polymerisationsreaktionen hergestellt werden müssen.

5

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, wässrige Polymerdispersionen bereit zu stellen, die einfach herzustellen sind, und die insbesondere bei Beschichtungsmitteln einen hohen Glanz, eine gute mechanische Festigkeit und eine hohe Blockfestigkeit

10 der Beschichtung gewährleisten.

Diese Aufgabe wird überraschenderweise gelöst durch wässrige Polymerdispersionen, worin die Polymerteilchen eine Mindestfilmbildtemperatur unterhalb 65°C aufweisen und die zwei Polymerphasen

15 P1 und P2 enthalten, welche voneinander verschiedene Glasübergangstemperaturen  $T_g^{(1)}$  und  $T_g^{(2)}$  aufweisen, wobei bei der Herstellung einer der Polymerphasen ein Kettenübertragungsreagenz eingesetzt wurde.

20 Demnach betrifft die vorliegende Erfindung wässrige Polymerdispersionen mit einer Mindestfilmbildtemperatur unterhalb +65°C, umfassend wenigstens ein filmbildendes Polymer in Form dispergierter Polymerteilchen, die eine Polymerphase P1 und eine davon verschiedene Polymerphase P2 enthalten, wobei die Polymerdispersion erhältlich ist durch radikalische wässrige Emulsionspolymerisation umfassend die folgenden Schritte:

i) Polymerisation einer ersten Monomercharge M1 zu einem Polymer P1 mit einer theoretischen Glasübergangstemperatur  $T_g^{(1)}$   
30 (nach Fox) und

ii) Polymerisation einer zweiten Monomercharge M2 zu einem Polymer P2 mit einer von  $T_g^{(1)}$  verschiedenen, theoretischen Glasübergangstemperatur  $T_g^{(2)}$  (nach Fox)

35

in der wässrigen Dispersion des Polymeren P1, wobei entweder bei der Polymerisation der Monomercharge M1 oder bei der Polymerisation der Monomercharge M2 wenigstens ein Kettenübertragungsreagenz eingesetzt wird.

40

Erfindungsgemäß weisen die Polymerphasen P1 und P2 verschiedene Glasübergangstemperaturen  $T_g^{(1)}$  und  $T_g^{(2)}$  auf. Die Differenz zwischen den Glasübergangstemperaturen beträgt in der Regel wenigstens 10 K, vorzugsweise wenigstens 20 K, insbesondere wenigstens

45 40 K. Ganz besonders bevorzugt beträgt die Differenz der theoretischen Glasübergangstemperaturen 40 bis 150 Kelvin.

Unter einer theoretischen Glasübergangstemperatur versteht man hier und im folgenden die nach Fox aufgrund der Monomerzusammensetzung der Monomercharge M1 bzw. der Monomercharge M2 berechnete Glasübergangstemperatur  $T_g^{(1)}$  bzw.  $T_g^{(2)}$ . Nach Fox (T.G. Fox, Bull.

5 Am. Phys. Soc. (Ser. II) 1, 123 [1956] und Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, Weinheim (1980), S. 17, 18) gilt für die Glasübergangstemperatur von Mischpolymerisaten bei grossen Molmassen in guter Näherung

$$10 \quad \frac{1}{T_g} = \frac{x^1}{T_g^{(1)}} + \frac{x^2}{T_g^{(2)}} + \dots \frac{x^n}{T_g^{(n)}}$$

wobei  $x^1, x^2, \dots, x^n$  die Massenbrüche 1, 2, ..., n und  $T_g^{(1)}, T_g^{(2)}, \dots, T_g^{(n)}$  die Glasübergangstemperaturen der jeweils nur aus einem

15 der Monomeren 1, 2, ..., n aufgebauten Polymeren in Grad Kelvin bedeuten. Letztere sind z.B. aus Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, Weinheim, Vol. A 21 (1992) S. 169 oder aus J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook 3rd ed, J. Wiley, New York 1989 bekannt.

20 Erfnungsgemäss bevorzugt wird die Monomercharge M2 so gewählt, dass die theoretische Glasübergangstemperatur (nach Fox) der resultierenden Polymerphase P2 oberhalb der theoretischen Glasübergangstemperatur des zuerst hergestellten Polymeren P1 liegt. Bevorzugt weist dann die Monomercharge M2 eine Zusammensetzung auf,

25 die zu einer theoretischen Glasübergangstemperatur  $T_g^{(2)}$  der Polymerphase P2 führt, die oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 40°C und insbesondere im Bereich von 50°C bis 120°C liegt.

Die Monomercharge M1 weist für  $T_g^{(2)} > T_g^{(1)}$  vorzugsweise eine Monomerzusammensetzung auf, die zu einer theoretischen Glasübergangstemperatur  $T_g^{(1)}$  der resultierenden Polymerphase P1 führt, die im Bereich von -40° bis +40°C, vorzugsweise im Bereich von -30°C bis +30°C und ganz besonders bevorzugt im Bereich von -10°C bis +25°C liegt.

35 Sofern  $T_g^{(1)} > T_g^{(2)}$  ist, gilt für die bevorzugten Glasübergangstemperaturen der Polymerphase P1 das zuvor für P2 im Falle von  $T_g^{(2)} > T_g^{(1)}$  gesagte. Für die Glasübergangstemperaturen der Polymerphase P2 gilt dann entsprechend das zuvor für  $T_g^{(1)}$  gesagte.

40 In den erfungsgemässen Polymerdispersionen liegt das Gewichtsverhältnis der Polymerphasen zueinander im Bereich von 20:1 bis 1:20, vorzugsweise 9:1 bis 1:9. Erfnungsgemäss werden solche Polymerdispersionen bevorzugt, worin der Anteil an Polymerphase mit der niedrigen Glasübergangstemperatur überwiegt. Sofern P1, wie erfungsgemäss bevorzugt, die niedrigere Glasübergangstemperatur aufweist, liegt das Verhältnis P1:P2 insbesondere im Be-

## 5

reich von 1:1 bis 5:1 und besonders bevorzugt im Bereich von 2:1 bis 4:1. Die Gewichtsverhältnisse der Polymerphasen P1 und P2 entsprechen dabei näherungsweise den Mengenverhältnissen der Monomerchargen M1 und M2.

5

Im Falle von  $T_g^{(1)} > T_g^{(2)}$  liegen die Mengenverhältnisse P1:P2 insbesondere im Bereich von 1:1 bis 1:5 und besonders bevorzugt im Bereich von 1:2 bis 1:4.

10 Erfindungsgemäß bevorzugt weisen die wässrigen Polymerdispersionen Mindestfilmbildetemperaturen im Bereich unterhalb +65°C auf, insbesondere unterhalb 40°C. Unter der Mindestfilmbildetemperatur versteht man zum einen die experimentell ermittelbare Temperatur unterhalb derer die wässrige Polymerdispersion keinen geschlossenen Film mehr bildet. Eine experimentelle Ermittlung der Mindestfilmbildetemperatur ist bis zu einer Mindestfilmbildetemperatur von 0°C möglich. Bei niedrigeren Temperaturen kann die Mindestfilmbildetemperatur anhand der Glasübergangstemperaturen der Polymerphasen P1 und P2 abgeschätzt werden, wobei die Mindestfilmbildetemperatur näherungsweise der Glasübergangstemperatur der Polymerphase entspricht, die die niedrigere Glasübergangstemperatur aufweist, sofern diese Polymerphase überwiegt. Die Abschätzung von Mindestfilmbildetemperaturen anhand von Glasübergangstemperaturen ist dem Fachmann geläufig. Die so abgeschätzte MFT 20 der erfindungsgemäßen Glasübergangstemperatur liegt in der Regel oberhalb -35°C. Vorzugsweise liegt die Mindestfilmbildetemperatur im Bereich von -20°C bis +40°C und insbesondere bei 0°C bis 40°C, beispielsweise bei Bindemitteln für Latexfarben.

25 30 Erfindungsgemäß setzt man bei der Polymerisation einer der beiden Monomerchargen M1 oder M2 wenigstens ein Kettenübertragungsmittel (Molekulargewichtsregler) ein. Durch das Kettenübertragungsmittel wird das Molekulargewicht der Makromoleküle, die bei der Polymerisation der jeweiligen Monomerchargen entstehen, herabgesetzt. Vorzugsweise liegt das gewichtsmittlere Molekulargewicht der Makromoleküle, die in Gegenwart des Kettenübertragungsmittels hergestellt wurden, im Bereich von 20.000 bis 200.000 und insbesondere im Bereich von 30.000 bis 100.000 (bestimmt mittels GPC). Hingegen liegt das gewichtsmittlere Molekulargewicht der 35 40 Makromoleküle, die nicht in Gegenwart eines Kettenübertragungsmittels hergestellt wurden in der Regel oberhalb 800.000 und insbesondere oberhalb 1000.000.

Als Kettenübertragungsreagenz kommen alle die chemischen Verbindungen in Betracht, die unter den Bedingungen einer radikalischen, wässrigen Emulsionspolymerisation geeignet sind, die Kettenwachstumsreaktion, z.B. durch Übertragung von Wasserstoff, ab-

zubrechen, ohne jedoch die Polymerisation vollständig zu inhibieren. Beispiele für geeignete Kettenübertragungsmittel sind Aldehyde wie Acrolein und Methacrolein, Allylalkohole, Silane, organische Halogenverbindungen wie Dichlormethan, Dibrommethan, Chloroform, Bromoform, Tetrabrommethan und Tetrachlorkohlenstoff, 5 aromatische Verbindungen wie  $\alpha$ -Methylstyroldimer, Triphenylmethan, Pentaphenylethan, Phenole wie 2,6-Di-tert.-Butylphenol und Vinylphenol, Benzylvinylether wie  $\alpha$ -Benzylloxystyrol,  $\alpha$ -Benzylxyacrylnitril und  $\alpha$ -Benzylxyacrylamid, sowie organische Schwei- 10 felverbindungen mit wenigstens einer Thiocarbonyl- oder einer SH-Funktion. Kettenübertragungsreagenzien mit SH-Funktion sind erfundungsgemäß bevorzugt. Beispiele für geeignete Verbindungen mit SH-Funktion sind Mercaptoessigsäure, Mercaptoethanol, Thioglycolsäure, 2-Ethylhexylthioglycolat, insbesondere aliphatische Mercaptane der allgemeinen Formel R-S-H, worin R für eine lineare 15 oder verzweigte Alkylgruppe mit vorzugsweise 6 bis 18 C-Atomen steht. Beispiele für geeignete aliphatische Mercaptane sind n-Hexylmercaptan, n-Octylmercaptan, tert.-Octylmercaptan, n-Dodecylmercaptan und n-Stearylmercaptan, insbesondere tertiär-Dodecyl- 20 mercaptan.

Beispiele für Verbindungen mit Thiocarbonylfunktion sind Xanthogenate wie Dimethylxanthogendisulfid und Diethylxanthogendisulfid und Thiurane wie Tetramethylthiurandisulfid, Tetraethylthiurandi- 25 sulfid und Tetramethylthiuranmonosulfid.

In der Regel setzt man das Kettenübertragungsmittel in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 5 Gew.-% und insbesondere 0,3 bis 4 Gew.-%, bezogen auf die in der jeweiligen 30 Monomercharge zu polymerisierenden Monomere ein. Vorzugsweise setzt man das Kettenübertragungsmittel bei der Polymerisation der Monomercharge M<sub>2</sub> ein, insbesondere wenn sie zu einer Polymerphase P<sub>2</sub> mit einer höheren Glasübergangstemperatur als die Polymerphase P<sub>1</sub> führt. Sofern das Kettenübertragungsmittel bei der 35 Herstellung der Polymerphase mit der höheren Glasübergangstemperatur, d.h. vorzugsweise bei der Polymerisation von M<sub>2</sub>, eingesetzt wird, beträgt die Menge an Kettenübertragungsmittel vorzugsweise 0,2 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,3 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomercharge M<sub>2</sub>. Sofern das Ket- 40 tenübertragungsmittel bei der Herstellung der Polymerphase P<sub>1</sub> mit der geringeren Glasübergangstemperatur eingesetzt wird, beträgt seine Menge vorzugsweise 0,1 bis 4 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomercharge M<sub>1</sub>. Die Menge an Kettenübertragungsmittel, bezogen auf die Gesamt- 45 menge der Monomere M<sub>1</sub> und M<sub>2</sub> wird vorzugsweise 2 Gew.-% und insbesondere 1 Gew.-% nicht überschreiten.

In der Regel sind sowohl die Polymerphase P1 als auch die Polymerphase P2 im wesentlichen, d.h. zu wenigstens 80 Gew.-%, vorzugsweise zu wenigstens 90 Gew.-% aus hydrophoben Monomeren mit einer Wasserlöslichkeit <60 g/l (bei 25°C) aufgebaut. Beispiele für hydrophobe Monomere sind vinylaromatische Monomere, wie Styrol, α-Methylstyrol, o-Chlorstyrol oder Vinyltoluole; Vinylester von aliphatischen C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Monocarbonsäuren, wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylvalerat, Vinylhexanoat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyldecanoat, Vinylpivalat, Vinyllaurat, Vinylstearat sowie im Handel befindliche Monomere VEOVA® 5-11 (VEOVA® X ist ein Handelsname der Fa. Shell und steht für Vinylester von α-verzweigten, aliphatischen Carbonsäuren mit X C-Atomen, die auch als Versatic® X-Säuren bezeichnet werden) sowie Ester ethylenisch ungesättigter C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Mono- oder Dicarbonsäuren mit C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>- und insbesondere C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkanolen oder C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkanolen. Geeignete C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-Alkanole sind beispielsweise Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, 1-Butanol, 2-Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol, n-Hexanol, 2-Ethylhexanol, Laurylalkohol und Stearylalkohol. Geeignete Cycloalkanole sind beispielsweise Cyclopentanol oder Cyclohexanol. Bevorzugte hydrophobe Monomere sind insbesondere die Ester der Acrylsäure sowie die Ester der Methacrylsäure mit C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkanolen wie (Meth)acrylsäuremethylester, (Meth)acrylsäureethylester, (Meth)acrylsäure-isopropylester, (Meth)acrylsäure-n-butylester, (Meth)acrylsäure-isobutylester, (Meth)acrylsäure-1-hexylester, (Meth)acrylsäure-tert.-butylester, (Meth)acrylsäure-2-ethylhexylester. Geeignet sind auch die Ester der Fumarsäure und der Maleinsäure, z.B. Fumarsäuredimethylester, Maleinsäuredimethylester oder Maleinsäure-di-n-butylester. Weiterhin kommen neben den vorgenannten Monomeren α,β-monoethylenisch ungesättigte Nitrile wie Acrylnitril oder Methacrylnitril als hydrophobe Monomere in Betracht. Darüber hinaus können auch C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-konjugierte Diene, wie 1,3-Butadien, Isopren oder Chloropren, α-Olefine, wie Ethylen, Propen und Isobuten sowie Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid als hydrophobe Comonomere eingesetzt werden.

Neben den hydrophoben Monomeren enthalten die Polymerphasen P1 und P2 in der Regel noch funktionale Monomere einpolymerisiert, durch die die Eigenschaften der wässrigen Polymerdispersionen in bekannter Weise modifiziert werden können. Zu den modifizierenden Monomeren zählen zum einen monoethylenisch ungesättigte Monomere, die wenigstens eine Säuregruppe im Molekül aufweisen oder Salze dieser Monomere, beispielsweise die Alkalimetallsalze oder die Ammoniumsalze. Beispiele für derartige Monomere sind monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und einer oder zwei Säuregruppen im Molekül, z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Vinylsäure, Vinylsäure und Itaconsäure sowie die

Halbester der Fumarsäure und der Maleinsäure mit C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkanolen. Zu den monoethylenisch ungesättigten Monomeren mit wenigstens einer Säuregruppe zählen auch monoethylenisch ungesättigte Sulfonsäure wie Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfon-  
5 säure, Acryloxyethylsulfonsäure und 2-Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure sowie die Natriumsalze der vorgenannten Sulfonsäuren. Zu den monoethylenisch ungesättigten Monomeren mit einer Säuregruppe zählen auch monoethylenisch ungesättigte Phosphonsäuren wie Vinyl-, Allyl- und Methallylphosphonsäure, 2-Acryloxyethyl-  
10 phosphonsäure und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure sowie die Salze, insbesondere die Natriumsalze der vorgenannten Phosphonsäuren.

Monoethylenisch ungesättigte Monomere mit wenigstens einer Säuregruppe werden in der Regel in Mengen < 5 Gew.-%, vorzugsweise < 3 Gew.-%, z.B. in einer Menge von 0,1 bis < 3 Gew.-% und insbesondere in einer Menge von 1 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomerchargen M<sub>1</sub> + M<sub>2</sub> (und damit auch in etwa bezogen auf das Gesamtgewicht der Polymerphasen P<sub>1</sub> + P<sub>2</sub>) einge-  
20 setzt. Vorzugsweise enthalten sowohl die Polymerphase P<sub>1</sub> als auch die Polymerphase P<sub>2</sub> monoethylenisch ungesättigte Monomere mit einer Säuregruppe einpolymerisiert. Vorzugsweise enthält die Polymerphase 2 einen grösseren Anteil an derartigen Monomeren, z.B. wenigstens die 1,5-fache Menge und insbesondere die doppelte  
25 Menge, bezogen auf die in den jeweiligen Polymerphasen einpolymerisierten Monomere.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten die Polymerphasen P<sub>1</sub> und/oder P<sub>2</sub> Monomere einpolymerisiert, die Harnstoffgruppen aufweisen, z.B. N-Vinyl- und N-Allylharnstoff und  
30 Derivate des Imidazolidin-2-ons, z.B. N-Vinyl- und N-Allylimidazolidin-2-on, N-Vinyloxyethylimidazolidin-2-on, N-(2-(Meth)acrylamidoethyl)imidazolidin-2-on, N-(2-(Meth)acryloxyethyl)imidazolidin-2-on, N-[2-((Meth)acryloxyacetamido)ethyl]imidazolidin-2-on  
35 etc. Monomere mit Harnstoffgruppen werden bei der Herstellung der erfindungsgemässen Polymerdispersion vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der M<sub>1</sub> und M<sub>2</sub> eingesetzt. Derartige Monomere verbessern die Nasshaftung der aus den erfindungsgemässen Polymer-  
40 dispersionen hergestellten Beschichtungsmittel, d.h. die Haftung der Beschichtung in feuchtem oder gequollenem Zustand.

Ferner können die Polymerphasen P<sub>1</sub> und/oder P<sub>2</sub> monoethylenisch ungesättigte, neutrale oder nichtionische Monomere einpolymeri-  
45 siert enthalten, deren Homopolymerisate eine erhöhte Wasserlöslichkeit oder Wasserquellbarkeit aufweisen. Diese Monomere werden vorzugsweise in Mengen von < 5 Gew.-% und vorzugsweise

< 2 Gew.-%, bezogen auf Gesamtgewicht der Polymerphasen P1 und P2, mit einpolymerisiert. Derartige Monomere verbessern die Stabilität der Polymerisatdispersionen. Beispiele für derartige Monomere sind die Amide, die N-Alkylolamide oder die Hydroxyalkylester der genannten Carbonsäuren wie Acrylamid, Methacrylamid, N-Methylolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, 2-Hydroxyethylacrylamid, 2-Hydroxyethylmethacrylamid, Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat und Hydroxypropylmethacrylat.

10

Weiterhin können bifunktionelle Monomere bei der Herstellung der Polymere P1 und/oder P2 eingesetzt werden. Diese werden, sofern erwünscht, in untergeordneter Menge, in der Regel 0,1 bis 5 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmonomermenge, mit einpolymerisiert. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um Monomere, die zwei nicht-konjugierte, ethylenisch ungesättigte Bindungen aufweisen, z.B. die Diester zweiwertiger Alkohole mit  $\alpha,\beta$ -monoethylenischen ungesättigten C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Carbonsäuren, z.B. Glykolbisacrylat oder Ester von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren mit Alkenolen, z.B. Bicyclodeceny(meth)acrylat. Bevorzugte Polymere enthalten keine bifunktionalen Monomere einpolymerisiert.

In der Regel enthält die Polymerphase, die die höhere theoretische Glasübergangstemperatur aufweist, d.h. vorzugsweise die Polymerphase P2, wenigstens 60 Gew.-%, und insbesondere wenigstens 80 Gew.-% wenigstens eines hydrophoben Monomeren einpolymerisiert, dessen Homopolymerisat eine Glasübergangstemperatur >30°C, vorzugsweise >50°C aufweist. Derartige Monomere umfassen vinylaromatiche Monomere, insbesondere Styrol sowie C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylester der Methacrylsäure, insbesondere Methylmethacrylat. Besonders bevorzugt sind die vorgenannten C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylester der Methacrylsäure. Somit ist in einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Polymerdispersionen die Polymerphase P2 zu wenigstens 60 Gew.-% und insbesondere zu wenigstens 80 Gew.-% aus den C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylestern der Methacrylsäure aufgebaut. Als weitere Monomere für die Polymerphase mit der höheren Glasübergangstemperatur, z.B. die Polymerphase P2, kommen selbstverständlich alle übrigen der vorgenannten Monomere in Betracht, beispielsweise hydrophobe Monomere, deren Homopolymerisate eine Glasübergangstemperatur >30°C aufweisen sowie monoethylenisch ungesättigte Monomere mit einer Säuregruppe und ethylenisch ungesättigte Monomere mit Harnstoffgruppen.

## 10

In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die Polymerphase mit der höheren Glasübergangstemperatur, d.h. vorzugsweise die Polymerphase P2 die im folgenden aufgeführten Monomere einpolymerisiert:

5

- 60 bis 99 Gew.-%, insbesondere 80 bis 98,5 Gew.-% wenigstens eines C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylesters der Methacrylsäure, insbesondere Methylmethacrylat,
- 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-% wenigstens eine der vorgenannten monoethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren, insbesondere Acrylsäure oder Methacrylsäure,
- 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 bis 7 Gew.-% wenigstens eines monoethylenisch ungesättigten Monomers mit Harnstoffgruppen und gegebenenfalls
- 15 - bis zu 25 Gew.-% eines oder mehrerer C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylacrylate.

Die Monomerphase mit der niedrigeren theoretischen Glasübergangstemperatur, d.h. vorzugsweise die Polymerphase P1 ist in der Regel aus wenigstens 20 Gew.-% und vorzugsweise wenigstens

- 20 30 Gew.-%, insbesondere 30 bis 80 Gew.-% und besonders bevorzugt 40 bis 70 Gew.-% wenigstens eines monoethylenisch ungesättigten, hydrophoben Monomeren aufgebaut, dessen Homopolymerisat eine Glasübergangstemperatur von <20°C, insbesondere <0°C aufweist. Bevorzugte Monomere dieses Typs sind die C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylester der
- 25 Acrylsäure. Daneben enthält die Polymerphase mit der niedrigeren theoretischen Glasübergangstemperatur in der Regel weitere Monomere einpolymerisiert, die von den hydrophoben, monoethylenisch ungesättigten Polymeren mit einer korrespondierenden Glasübergangstemperatur von <20°C verschieden sind. Hierzu zählen zum einen die vorgenannten monoethylenisch ungesättigten hydrophoben
- 30 Monomere mit einer korrespondierenden Glasübergangstemperatur oberhalb 30°C, monoethylenisch ungesättigte Monomere mit wenigstens einer Säuregruppe sowie gegebenenfalls weitere modifizierende Monomere, z.B. monoethylenisch ungesättigte Monomere mit
- 35 wenigstens einer Harnstoffgruppe.

In einer bevorzugten Ausführungsform entspricht die Polymerphase mit der niedrigeren Glasübergangstemperatur der Polymerphase P1.

In diesem Fall enthält die Monomercharge M1 ganz besonders bevor-

40 zugt die folgenden Monomere in den folgenden Mengenangaben:

- 30 bis 80 Gew.-%, insbesondere 40 bis 70 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 50 bis 65 Gew.-% wenigstens eines C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylesters der Acrylsäure,

45

## 11

- 20 bis 60 Gew.-%, insbesondere 30 bis 50 Gew.-% wenigstens eines weiteren monoethylenisch ungesättigten, hydrophoben Monomers, ausgewählt unter den C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylestern der Methacrylsäure und vinylaromatischen Monomeren, insbesondere Methylmethacrylat und Styrol und
- 5 - 0 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-% eines oder mehrerer modifizierender Monomere, insbesondere wenigstens eine monoethylenisch ungesättigte Carbonsäure in den zuvor genannten Mengen und gegebenenfalls eines Monomers mit einer Harnstoffgruppe.
- 10

Ferner hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Polymerisatteilchen in der Bindemittelpolymerisatdispersion einen gewichtsmittleren Polymerisatteilchendurchmesser im Bereich von 50 bis 1000 nm (bestimmt mittels Ultrazentrifuge oder Photonenkorrelationsspektroskopie; zur Teilchengrößenbestimmung mittels Ultrazentrifuge siehe z.B. W. Mächtle, Makromolekulare Chemie, 1984, Bd. 185, 1025-1039, W. Mächtle, Angew. Makromolekulare Chemie, 1988, 162, 35-42) aufweisen. Bei Bindemitteldispersionen mit hohen Feststoffgehalten, z.B. > 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Bindemitteldispersion, ist es aus Gründen der Viskosität von Vorteil, wenn der gewichtsmittlere Teilchendurchmesser der Polymerteilchen in der Dispersion ≥ 250 nm ist. Der mittlere Teilchendurchmesser wird in der Regel 1 000 nm und vorzugsweise 600 nm nicht überschreiten. Für Hochglanzfarben hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn der Polymerteilchendurchmesser im Bereich von 50 bis 250, insbesondere von 80 bis 200 nm liegt. Die angegebenen Teilchengrößen beziehen sich auf die mittels Lichtstreuung an 0,01 gew.-%igen Dispersionen ermittelten d<sub>50</sub>-Werte. Der d<sub>50</sub>-Wert ist der Durchmesser, den 50 Gew.-% der Polymerteilchen über- bzw. unterschreiten.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen wässrigen Polymerisatdispersionen erfolgt durch radikalische wässrige Emulsionspolymerisation der Monomerchargen M1 und M2 in Gegenwart wenigstens eines radikalischen Polymerisationsinitiators und gegebenenfalls einer grenzflächenaktiven Substanz.

Hierbei stellt man zunächst eine wässrige Polymerdispersion des Polymeren P1 durch radikalische Emulsionspolymerisation der Monomercharge M1 in einem wässrigen Polymerisationsmedium her. In der so erhaltenen Dispersion des Polymeren P1 führt man dann eine Emulsionspolymerisation der Monomercharge M2 durch. Hierbei bildet sich eine wässrige Polymerdispersion, deren Polymerteilchen sowohl eine Polymerphase P1 als auch eine Polymerphase P2 enthalten. Das wässrige Polymerisationsmedium enthält dabei in der Regel weniger als 10 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 5 Gew.-%

## 12

insbesondere keine mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel, die nicht an der Polymerisation teilnehmen.

Als radikalische Polymerisationsinitiatoren kommen alle diejenigen in Betracht, die in der Lage sind, eine radikalische wässrige Emulsionspolymerisation auszulösen. Es kann sich dabei sowohl um Peroxide, z.B. Alkalimetallperoxodisulfate als auch um Azoverbindungen handeln. Als Polymerisationsinitiatoren werden häufig sog. Redoxinitiatoren verwendet, die aus wenigstens einem organischen Reduktionsmittel und wenigstens einem Peroxid und/oder Hydroperoxid zusammengesetzt sind, z.B. tert.-Butylhydroperoxid mit Schwefelverbindungen, z.B. dem Natriumsalz der Hydroxymethansulfinsäure, Natriumsulfit, Natriumdisulfit, Natriumthiosulfat oder Acetonbisulfit-Addukt oder Wasserstoffperoxid mit Ascorbinsäure. Auch werden kombinierte Systeme verwendet, die eine geringe Menge einer im Polymerisationsmedium löslichen Metallverbindung enthalten, deren metallische Komponente in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten kann, z.B. Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/Wasserstoffperoxid, wobei anstelle von Ascorbinsäure auch häufig das Natriumsalz der Hydroxymethansulfinsäure, Acetonbisulfit-Addukt, Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit oder Natriumbisulfit und anstelle von Wasserstoffperoxid organische Peroxide wie tert.-Butylhydroperoxid oder Alkaliperoxodisulfate und/oder Ammoniumperoxodisulfat verwendet werden. Ebenfalls bevorzugte Initiatoren sind Peroxidisulfate, wie Natriumperoxodisulfat. Vorzugsweise beträgt die Menge der eingesetzten radikalischen Initiatorsysteme, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomere  $M_1 + M_2$ , 0,1 bis 2 Gew.-%.

Für die Durchführung der Emulsionspolymerisation geeignete grenzflächenaktive Substanzen sind die üblicherweise für diese Zwecke eingesetzten Schutzkolloide und Emulgatoren. Die grenzflächenaktiven Substanzen werden üblicherweise in Mengen bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-% und insbesondere 1,0 bis 4 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der polymerisierenden Monomere  $M_1 + M_2$  eingesetzt.

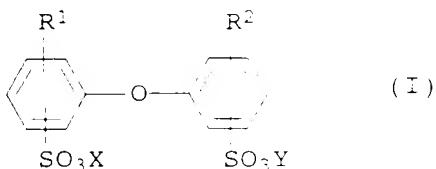
Geeignete Schutzkolloide sind beispielsweise Polyvinylalkohole, Stärke- und Cellulosederivate oder Vinylpyrrolidon enthaltende Copolymerivate. Eine ausführliche Beschreibung weiterer geeigneter Schutzkolloide findet sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart 1961, S. 411-420.

Vorzugsweise werden als grenzflächenaktive Substanzen ausschliesslich Emulgatoren eingesetzt, deren relative Molekulargewichte im Unterschied zu den Schutzkolloiden üblicherweise unter

## 13

2000 liegen. Sie können sowohl anionischer als auch nichtionischer Natur sein. Zu den anionischen Emulgatoren zählen Alkali- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>), von Schwefelsäurehalbestern ethoxylierter Alkanole (EO-Grad: 2 bis 5 50, Alkylrest: C<sub>12</sub> bis C<sub>18</sub>) und ethoxylierter Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C<sub>4</sub>-C<sub>9</sub>), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest: C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>) und von Alkylarylsulfonsäuren (Alkylrest: C<sub>9</sub> bis C<sub>18</sub>), weiterhin Verbindungen der allgemeinen Formel I,

10



15 worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> Wasserstoff oder C<sub>4</sub>-C<sub>24</sub>-Alkyl, vorzugsweise C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub>-Alkyl bedeuten und nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, und X und Y Alkalimetallionen und/oder Ammoniumionen sein können. Häufig werden technische Gemische verwendet, die einen Anteil von 50 bis 90 Gew.-% des monoalkylierten Produktes aufweisen, bei-  
20 spielsweise Dowfax® 2A1 (R<sup>1</sup> = C<sub>12</sub>-Alkyl; DOW CHEMICAL). Die Ver- bindungen I sind allgemein bekannt, z.B. aus der US-A-4,269,749, und im Handel erhältlich.

Geeignete nichtionische Emulgatoren sind beispielsweise ethoxy-  
25 lierte Mono-, Di- und Trialkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkyl- rest: C<sub>4</sub>-C<sub>9</sub>), Ethoxylate langkettiger Alkanole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C<sub>8</sub>-C<sub>36</sub>), sowie Polyethylenoxid/Polypropylenoxid-Block- copolymer. Bevorzugt werden Ethoxylate langkettiger Alkanole (Alkylrest: C<sub>10</sub>-C<sub>22</sub>, mittlerer Ethoxylierungsgrad: 3 bis 50) und  
30 darunter besonders bevorzugt solche auf Basis von nativen Alkoho- len oder Oxoalkoholen mit einem linearen oder verzweigten C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkylrest und einem Ethoxilierungsgrad von 8 bis 50. Be- vorzugt werden anionische Emulgatoren oder Kombinationen aus we- nigstens einem anionischen und einem nichtionischen Emulgator.

35

Weitere geeignete Emulgatoren finden sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, S. 192-208).

40 Die Herstellung der Polymerphase P1 kann sowohl als Batchverfah- ren als auch nach einem halbkontinuierlichen Verfahren erfolgen, wobei letztere Variante bevorzugt wird. Bei halbkontinuierlichen Verfahren wird die Hauptmenge, d.h. wenigstens 70%, vorzugsweise wenigstens 90% der zu polymerisierenden Monomere (hier der Mono-  
45 mère M1) kontinuierlich, einschliesslich Stufen- oder Gradienten- fahrweise, dem Polymerisationsansatz unter Polymerisationsbedin- gungen zugeführt. Diese Vorgehensweise wird auch als Monomerzu-

## 14

laufverfahren bezeichnet. Hierbei hat es sich als günstig erwiesen, die zuzuführenden Monomere M1 in Form einer wässrigen Monomeremulsion zuzuführen. Parallel zur Zugabe der Monomere M1 wird der Polymerisationsinitiator zugeführt. Dabei kann man so vorgehen, dass man zunächst einen geringen Teil, d.h. vorzugsweise nicht mehr als 10 Gew.-%, der zu polymerisierenden Monomere M1 im Polymerisationsreaktor vorlegt, diesen auf Polymerisationstemperatur erwärmt. Gleichzeitig gibt man einen Teil des Polymerisationsinitiators, in der Regel 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere etwa 10 Gew.-% in die noch kalte Vorlage, oder während des Erwärmens oder in die bei Polymerisationstemperatur befindliche Vorlage. Anschliessend gibt man die verbliebenen Mengen an Initiatorlösung und den Polymerisationsinitiator nach Massgabe seines Verbrauchs kontinuierlich in die Polymerisationsreaktion.

15

Die Zugabe der Monomercharge M2 erfolgt im Anschluss an die Monomercharge M1, wobei die Zugabe von M2 bereits beginnen kann, wenn wenigstens 80%, vorzugsweise wenigstens 90% und insbesondere etwa 95% der Monomercharge M1 dem Polymerisationsreaktor bereits zugeführt wurden. Parallel zur Zugabe der Monomercharge M2 wird Polymerisationsinitiator nach Massgabe seines Verbrauchs der Polymerisationsreaktion zugeführt.

Die Zugabe des Kettenübertragungsreagens kann zu Beginn der Zugabe der jeweiligen Monomercharge oder vorzugsweise parallel zur Zugabe der jeweiligen Monomercharge erfolgen. Besonders bevorzugt verteilt man das Kettenübertragungsmittel in der jeweiligen Monomercharge, beispielsweise durch Lösen in der Monomerphase.

30 Neben der zuvor beschriebenen saatfreien Herstellungsweise kann man die Polymerisation der Monomerphase M1 auch in Gegenwart eines separat hergestellten Saatlatex durchführen. Diese Vorgehensweise ist erfindungsgemäss bevorzugt und führt zu einer guten Kontrolle der Polymerteilchenbildung und damit zu einer besser definierten Polymerteilchengrösse. Vorzugsweise wird man bei der Polymerisation der Monomere M1 in Gegenwart eines Saatlatex nach einem Zulaufverfahren arbeiten, wobei man in der Regel den Saatlatex in der kalten Vorlage vorlegt, und während oder nach dem Erwärmen auf Polymerisationstemperatur eine gewisse Menge des Polymerisationsinitiators, in der Regel 1 bis 20%, insbesondere etwa 10% zugibt und dann in der oben beschriebenen Weise die Monomercharge M1 zuführt. Die jeweils eingesetzte Menge an Saatlatex hängt naturgemäss von der gewünschten Teilchengrösse ab und liegt in der Regel im Bereich von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomere M1 + M2. Bei der Herstellung der erfindungsgemäss bevorzugten Polymerivate mit Polymerteilchengrössen im Bereich von 50 bis 250 nm setzt man in

## 15

der Regel 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 3 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt 0,5 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomere M<sub>1</sub> + M<sub>2</sub> ein.

5 Geeignete Saatlatices sind aus dem Stand der Technik bekannt (siehe z.B. EP-A 40419, EP-A 614 922, EP-A 567 812 und dort zitierte Literatur sowie Encyclopädia of Polymersciene and Technology, Vol. 5, John Wily and Sons Inc., New York 1966, S. 847).  
10 Üblicherweise wird man eine Polystyrolsaat verwenden, da diese gut zugänglich ist und eine definierte Kontrolle der Polymerteilchengröße erlaubt.

In der Regel weisen die Polymerteilchen des Saatlatex eine mittlere Teilchengröße im Bereich von 10 bis 200 nm, wobei für die 15 Herstellung der erfindungsgemäß bevorzugten, kleinteiligen Polymerivate mit Teilchengröße <250 nm solche Saatlatices bevorzugt werden, worin die Polymerteilchen mittlere Teilchendurchmesser im Bereich von 20 bis 80 nm aufweisen. Die Zusammensetzung der Saatlatices kann im Prinzip frei gewählt werden. In der Regel wird 20 man aus Gründen der leichteren Zugänglichkeit eine Polystyrolsaat verwenden.

Polymerisationsdruck und Polymerisationstemperatur sind von untergeordneter Bedeutung. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und 120°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 40 bis 95°C und besonders bevorzugt zwischen 50 und 90°C.

Im Anschluss an die eigentliche Polymerisationsreaktion ist es 30 gegebenenfalls erforderlich, die erfindungsgemäßen wässrigen Polymeratdispersionen weitgehend frei von Geruchsträgern, wie Restmonomeren und anderen organischen flüchtigen Bestandteilen zu gestalten. Dies kann in an sich bekannter Weise physikalisch durch destillative Entfernung (insbesondere über Wasserdampfdestillation) oder durch Abstreifen mit einem inerten Gas erreicht 35 werden. Die Absenkung der Restmonomere kann weiterhin chemisch durch radikalische Nachpolymerisation, insbesondere unter Einwirkung von Redoxinitiatorsystemen, wie sie z.B. in der DE-A 44 35 423 aufgeführt sind, erfolgen. Bevorzugt wird die 40 Nachpolymerisation mit einem Redoxinitiatorsystem aus wenigstens einem organischen Peroxid und einem organischen Sulfit durchgeführt.

Vorzugsweise werden die Dispersionen des Copolymeren P vor ihrem 45 Einsatz in den erfindungsgemäßen Zubereitungen, vorzugsweise durch Zugabe einer nichtflüchtigen Base, z.B. Alkalimetall- oder

## 16

Erdalkalimetallhydroxiden oder nichtflüchtigen Aminen, auf einen pH-Wert im Bereich von pH 6 bis pH 10 eingestellt.

Auf dem Wege der Emulsionspolymerisation sind grundsätzlich Dispersio-  
5 nen mit Feststoffgehalten bis zu etwa 80 Gew.-% (Polymerge-  
halt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion) erhältlich.  
Aus praktischen Erwägungen werden in der Regel für die erfin-  
dungsgemäßen Zubereitungen Polymerisatdispersionen mit Fest-  
stoffgehalten im Bereich von 40 bis 70 Gew.-% bevorzugt. Beson-  
10 ders bevorzugt werden Dispersionen mit Polymergehalten von etwa  
50 Gew.-%. Natürlich sind auch Dispersionen mit geringeren Fest-  
stoffgehalten prinzipiell für die erfindungsgemäßen Zubereitun-  
gen einsetzbar.

15 Die erfindungsgemäßen, wässrigen Polymerdispersionen sind sta-  
bile, flüssige Systeme. Sie sind filmbildend und können daher als  
Bindemittel für pigment- und/oder füllstoffhaltige Beschichtungs-  
mittel eingesetzt werden. Beispiele für pigmenthaltige Beschich-  
tungsmittel sind Dichtmassen, Versiegelungsmassen, Kunststoffdis-  
20 persionsputze und Anstrichmittel, die auch als Latexfarben oder  
Dispersionfarben bezeichnet werden. Besonders geeignet sind die  
erfindungsgemäßen, wässrigen Polymerdispersionen als Bindemittel  
für hochglänzende Dispersionfarben.

25 Die erfindungsgemäßen, wässrigen Polymerdispersionen werden in  
den Beschichtungsmitteln in der jeweils erforderlichen Menge ein-  
gesetzt.

Zur Verdeutlichung der vorgenannten Erfindung wird im folgenden  
30 die Zusammensetzung einer üblichen Dispersionfarbe erläutert.

Dispersionsfarben enthalten in der Regel 30 bis 75 Gew.-% und  
vorzugsweise 40 bis 65 Gew.-% nichtflüchtige Bestandteile. Hier-  
unter sind alle Bestandteile der Zubereitung zu verstehen, die  
35 nicht Wasser sind, zumindest aber die Gesamtmenge an Bindemittel,  
Füllstoff, Pigment, schwerflüchtigen Lösungsmitteln (Siedepunkt  
oberhalb 220°C), z.B. Weichmacher, und polymere Hilfsmittel. Davon  
entfallen etwa

40 i) 3 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-%, auf feste  
Bindemittelbestandteile (= Copolymer P)

ii) 5 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-%, auf wenig-  
stens ein anorganisches Pigment,

iii) 0 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 60 Gew.-%, auf anorganische Füllstoffe und

iv) 0,1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, auf übliche Hilfsmittel.

Besonders bevorzugt eignen sich die erfindungsgemäßen Polymerdispersionen zur Herstellung hochglänzender Dispersionsfarben. Diese sind in der Regel durch eine Pigmentvolumenkonzentration 10 PVK im Bereich von 15 bis 30 charakterisiert. Unter der Pigmentvolumenkonzentration PVK versteht man hier den mit 100 multiplizierten Quotienten aus dem Gesamtvolume von Pigmenten plus Füllstoffen geteilt durch das Gesamtvolume aus Pigmenten, Füllstoffen und Bindemittelpolymeren; vgl. Ullmann's Enzyklopädie der 15 technischen Chemie, 4. Auflage, Band 15, S. 667.

Typische Pigmente ii) für die erfindungsgemäßen Zubereitungen, insbesondere für Dispersionsfarben, sind beispielsweise Titandioxid, vorzugsweise in der Rutileform, Bariumsulfat, Zinkoxid, Zinksulfid, basisches Bleicarbonat, Antimontrioxid, Lithopone (Zinksulfid + Bariumsulfat). Die Zubereitungen können jedoch auch farbige Pigmente, beispielsweise Eisenoxide, Russ, Graphit, lumineszente Pigmente, Zinkgelb, Zinkgrün, Ultramarin, Manganschwarz, Antimonschwarz, Manganviolett, Pariser Blau oder Schweinfurter 25 Grün enthalten. Neben den anorganischen Pigmenten können die erfindungsgemäßen Zubereitungen auch organische Farbpigmente, z.B. Sepia, Gummigutt, Kasseler Braun, Toluidinrot, Pararot, Hansagelb, Indigo, Azofarbstoffe, anthrachinoide und indigoide Farbstoffe sowie Dioxazin, Chinacridon-, Phthalocyanin-, Isoindolin- 30 non- und Metallkomplexpigmente enthalten.

Geeignete Füllstoffe iii) umfassen grundsätzlich Alumosilicate, wie Feldspäte, Silicate, wie Kaolin, Talkum, Glimmer, Magnesit, Erdalkalcarbonate, wie Calciumcarbonat, beispielsweise in Form 35 von Calcit oder Kreide, Magnesiumcarbonat, Dolomit, Erdalkalisulfate, wie Calciumsulfat, Siliciumdioxid etc. Die Füllstoffe können als Einzelkomponenten eingesetzt werden. In der Praxis haben sich jedoch Füllstoffmischungen besonders bewährt, z.B. Calciumcarbonat/Kaolin, Calciumcarbonat/Talkum. Dispersionsputze können 40 auch gröbere Zuschläge, wie Sände oder Sandsteingranulate, enthalten. In Dispersionsfarben werden naturgemäß feinteilige Füllstoffe bevorzugt.

Zur Erhöhung der Deckkraft und zur Einsparung von Weißpigmenten 45 werden in den bevorzugten Dispersionsfarben häufig feinteilige Füllstoffe, z.B. feinteiliges Calciumcarbonat oder Mischungen verschiedener Calciumcarbonate mit unterschiedlichen Teilchen-

## 18

grössen eingesetzt. Zur Einstellung der Deckkraft des Farbtöns und der Farbtiefe werden vorzugsweise Abmischungen aus Farbpigmenten und Füllstoffen eingesetzt.

5 Zu den üblichen Hilfsmitteln iv) zählen Netz- oder Dispergiermittel, wie Natrium, Kalium- oder Ammoniumpolyphosphate, Alkalimetall- und Ammoniumsalze von Polyacrylsäuren und von Polymaleinsäure, Polyphosphonate, wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsaures Natrium sowie Naphthalinsulfonsäuresalze, insbesondere deren Na-triumsalze, Die Dispergiermittel werden in der Regel in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersionsfarbe eingesetzt.

Ferner umfassen die Hilfsmittel iv) gegebenenfalls auch Verdickungsmittel, beispielsweise Cellulosederivate, wie Methylcellulose, Hydroxyethylcellulose und Carboxymethylcellulose, ferner Casein, Gummiarabikum, Tragantgummi, Stärke, Natriumalginat, Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Natriumpolyacrylate, wasserlösliche Copolymerisate auf Acryl- und Methacrylsäurebasis, wie 20 Acrylsäure/Acrylamid- und Methacrylsäure/Acrylester-Copolymerisate und sog. Assoziativverdicker, beispielsweise Styrol-Maleinsäureanhydrid-Polymerisate oder vorzugsweise hydrophob modifizierte Polyetherurethane, wie sie beispielsweise von N. Chen et al. in J. Coatings Techn. Vol 69, No. 867, 1997, S. 73 und von R. 25 D. Hester et al. J. Coatings Technology, Vol. 69, No. 864, 1997, 109 beschrieben sind und auf deren Offenbarung hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird.

Die mit der erfindungsgemässen Polymerdispersion hergestellten 30 Latexfarben weisen eine verbesserte Nassscheuerfestigkeit und einen erhöhten Oberflächenglanz gegenüber den Latexfarben des Standes der Technik auf. Weitere wichtige Produkteigenschaften wie Blockfestigkeit und Viskosität der Farben werden nicht nachteilig beeinflusst.

35

### Beispiele

40 (1) Herstellung und Charakterisierung der Polymerisatdispersionen

Die mittlere Teilchengröße ( $d_{50}$ -Wert) der Polymerisatteilchen wurde durch dynamische Lichtstreuung (Photonenkorrelationspektroskopie) an einer 0,01 gew.-%igen Dispersion in Wasser 45 bei 23°C mittels eines Autosizers IIc der Fa. Malvern Instruments, England, ermittelt. Angegeben wird der mittlere Durch-

## 19

messer der Kumulantenauswertung (cumulant z-average) der gemessenen Autokorrelationsfunktion.

Die Bestimmung der Mindestfilmbildtemperatur (MFT) der Polymerisatdispersionen erfolgte in Ahnlehnung an Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl. Bd. 19, VCH Weinheim 1980, S. 17. Als Messgerät diente eine sogenannte Filmbildebahn (Metallplatte, an die ein Temperaturgradient angelegt wird und an die zur Temperaturkalibrierung an verschiedenen Stellen Temperatursensoren angebracht sind, wobei der Temperaturgradient so gewählt wird, dass das eine Ende der Filmbildebahn eine Temperatur oberhalb der zu erwartenden MFT und das andere Ende eine Temperatur unterhalb der zu erwartenden MFT aufweist). Auf die Filmbildebahn wird nunmehr die wässrige Polymerisatdispersion aufgebracht. In den Bereichen der Filmbildebahn, deren Temperatur oberhalb der MFT liegt, bildet sich beim Trocknen ein klarer Film aus, wohingegen sich in den kühleren Bereichen ein weißes Pulver bildet. Anhand des bekannten Temperaturprofils der Platte wird die MFT visuell bestimmt.

Das wasserunlösliche Latex-Polymer wird mittels Emulsionspolymerisation hergestellt, für die die Bedingungen nachfolgend angegeben werden. Die folgenden Abkürzungen werden dabei verwendet:

|    |       |   |
|----|-------|---|
| 25 | S     | Styrol;   |
|    | BA    | n-Butylacrylat;   |
|    | MMA   | Methylmethacrylat;  |
|    | AA    | Acrylsäure;   |
| 30 | UMA   | 25 Gew.-%ige Lösung von N-(2'-Methacryloxyethyl)imidazolin-2-on in Methylmethacrylat; |
|    | APS   | Ammoniumpersulfat;  |
|    | tBHP  | tert.-Butylhydroperoxid;  |
|    | E     | 15 Gew.-%ige wässrige Lösung des Natriumdode-   |
| 35 |       | cylsulfats;   |
|    | ABS   | Acetonbisulfit;   |
|    | t-DMK | tert.-Dodecylmercaptan.   |

## Herstellungsbeispiele

40 Vergleichsbeispiel 1: (ohne t-DMK)

In diesem Vergleichsbeispiel wurde eine Styrol/Acrylat-Dispersion mit einem Wert für die Mindestfilmbildtemperatur von etwa 30°C verwendet. Die Monomerenzusammensetzungen waren so gewählt, daß

## 20

die theoretische Glasübergangstemperatur der Polymerphase 1 12°C und die der Polymerphase 2 106°C beträgt.

In einen Polymerisationsreaktor gab man 200 ml Wasser und 22,7 g eines Polystyrolsaatlates (33 gew.%ig; mittlerer Teilchendurchmesser  $d_{50} = 30 \text{ nm}$ ) und erwärme auf 85°C. Dann gab man 2 g Initiatorlösung in einer Portion zu. Dazu gab man zeitgleich beginnend innerhalb 165 min die verbleibende Initiatorlösung und innerhalb 120 min 95% der Monomeremulsion I in den Polymerisationsreaktor unter Beibehaltung der Temperatur. Zu den verbleibenden 5% der Monomeremulsion I gab man nach 120 min, gerechnet vom Beginn der Monomerzugabe, die Monomeremulsion II und gab dann innerhalb 45 min die so erhaltene Mischung in den Polymerisationsreaktor. Nach Beendigung der Monomer- und Initiatorzugabe behielt man die 85°C noch weitere 60 min bei kühlte dann auf 70°C und gab dann 2,6 g 25 gew.%igen wässrigen Ammoniak zu. Anschließend kühlte man auf Raumtemperatur, neutralisierte auf pH 7,5 mit 25 gew.%iger wässriger Ammoniak-Lösung und gab 3,3 g eines Biozids (Aktizid der Fa. Thor) zu. Die so erhaltene Dispersion enthielt kein Koagulat und wies einen Feststoffgehalt von 49% sowie einen mittleren Teilchendurchmesser von 136 nm auf, der mittels Photokorrelationsspektroskopie gemessen wurde ( $d_{50}$ -Wert).

|    |                    |        |                          |
|----|--------------------|--------|--------------------------|
|    | Initiatorlösung    | 1 g    | Ammoniumpersulfat        |
| 25 |                    | 19 g   | Wasser                   |
|    | Monomeremulsion I  | 145 g  | Wasser                   |
|    |                    | 50 g   | E-Lösung (15% in Wasser) |
|    |                    | 3,75 g | AA                       |
| 30 |                    | 145 g  | S                        |
|    |                    | 190 g  | BA                       |
|    |                    | 17,5 g | MMA                      |
|    |                    | 19,5 g | UMA (25% in MMA)         |
| 35 | Monomeremulsion II | 56 g   | Wasser                   |
|    |                    | 6,67 g | E-Lösung (15% in Wasser) |
|    |                    | 3,75 g | AA                       |
|    |                    | 101 g  | MMA                      |
|    |                    | 19,5 g | UMA (25% in MMA)         |

40

Beispiel 1:

Die Vorgehensweise des Vergleichsbeispiels 1 wurde wiederholt, ausser dass zusätzlich eine Menge von 1,25 g t-DMK der Monomeremulsion I hinzugefügt wurde.

21

Beispiel 2:

Die Vorgehensweise in Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei man 2,5 g t-DMK zugab.

5

Beispiel 3:

Die Vorgehensweise von Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei man jedoch 3,75 g t-DMK zugab.

10

Beispiel 4:

Die Vorgehensweise von Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei man jedoch 5,0 g t-DMK zugab.

15

Beispiele 5 bis 8:

Die Herstellung der zu diesen Beispielen gehörenden Dispersionen war analog zu derjenigen von Vergleichsbeispiel 1, ausser dass 20 die folgenden Mengen an t-DMK der Monomeremulsion II hinzugegeben wurden:

Beispiel 5: 1,25 g

Beispiel 6: 5 g

25 Beispiel 7: 2,5 g

Beispiel 8: 3,75 g.

Tabelle 1:

| 30 | Beispiel | MFT <sup>1)</sup> [°C] | d <sub>50</sub> [nm] | t-DMK <sup>3)</sup> |        |
|----|----------|------------------------|----------------------|---------------------|--------|
|    |          |                        |                      | M1 [%]              | M2 [%] |
|    | V1       | 30                     | 136                  | 0                   | 0      |
|    | 1        | 29                     | 133                  | 0,25                | 0      |
| 35 | 2        | 24                     | 133                  | 0,5                 | 0      |
|    | 3        | 24                     | 129                  | 0,75                | 0      |
|    | 4        | 24                     | 131                  | 1,0                 | 0      |
|    | 5        | 24                     | 130                  | 0                   | 0,25   |
| 40 | 6        | 26                     | 129                  | 0                   | 0,5    |
|    | 7        | 24                     | 131                  | 0                   | 0,75   |
|    | 8        | 24                     | 131                  | 0                   | 1,0    |

<sup>1)</sup> MFT = Mindestfilmbildetemperatur<sup>2)</sup> Teilchengröße, d<sub>50</sub>-Wert (bestimmt mittels Lichtstreuung an einer 0,01 gew.-%igen Dispersion)45 <sup>3)</sup> tert.-Dodecylmerkaptan in Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmonomer mengen

22

## (2) Farbenformulierung

Die Mehrstufen-Polymerdispersionen wurden gemäss den nachfolgenden Angaben zu Hochglanz-Farben formuliert:

5

|    | Bestandteil                            | Teile (g) |
|----|--|-----------|
|    | Propylenglycol                         | 29,0      |
|    | Biozid <sup>1)</sup>                   | 1,6       |
|    | Pigment-Dispergiermittel <sup>2)</sup> | 33,5      |
| 10 | Ammoniak (28%)                         | 0,8       |
|    | Koaleszenzhilfsmittel <sup>3)</sup>    | 16,1      |
|    | Entschäumer <sup>4)</sup>              | 4,0       |
|    | Verdicker <sup>5)</sup>                | 28,2      |
|    | Pigment <sup>6)</sup>                  | 239,6     |

15

Gut mischen und danach die folgenden Bestandteile dazuqeben:

|    |                                     |        |
|----|-------------------------------------|--------|
|    | Dispersion (50%)                    | 437,6  |
|    | Koaleszenzhilfsmittel <sup>7)</sup> | 32,9   |
| 20 | Entschäumer <sup>4)</sup>           | 2,4    |
|    | Verdicker <sup>5)</sup>             | 16,8   |
|    | Wasser                              | 157,5  |
|    |                                     | 1000,0 |
|    | PVK:                                | 22,8%  |

25

Herstellerangaben:

1) Kathon LX 1,5 gew.%ig in Wasser,  
Rohm & Haas Company  
30 100 Independence Mall West  
Philadelphia, PA 19106, USA

2) Tamol 681,  
BASF Aktiengesellschaft  
35 3) Methylcarbitol,  
Union Carbide Corporation  
Old Ridgebury Road  
Danbury, CT 06817, USA

40 4) Byk 022  
BYK-Chemie USA

45

23

5) Acrysol RM2020,  
Rohm & Haas Company  
100 Independence Mall West  
Philadelphia, PA 19106, USA

5

6) Ti-Pure E 700,  
E.I. du Pont Company  
1007 Market Street  
Wilmington, DE 19898, USA

10

7) Texanol,  
Eastman Chemical Products  
P.O. Box 431  
Kingsport, TN 37662, USA

15

(3) Herstellung der Proben

Die gemäss der vorstehend beschriebenen Vorgehensweise frisch hergestellten Dispersionsfarben wurden zunächst für etwa 2 Tage bei Raumtemperatur stehengelassen. Anschliessend wurden sie durch einen 125 µm-Filter unter Anlegen eines Vakuums filtriert, um Luftblasen und grössere Pigmentagglomerate zu entfernen. Die gefilterten Farben wurden anschliessend für weitere Testuntersuchungen und Beschichtungsanwendungen verwendet.

25

(4) Viskosität bei hoher und niedriger Schergeschwindigkeit:

Die Viskosität der Farben bei hoher Schergeschwindigkeit wurde gemäss ASTM D 4287 gemessen. Die Viskosität der Farben bei niedriger Schergeschwindigkeit wurde gemäss ASTM D 562-81 gemessen.

(5) Blockfestigkeit:

Die Blockfestigkeit der Farben wurde gemäss ASTM DM 4946 gemessen, wobei sowohl versiegeltes Papier als Substrat als auch Leineta-Folien als Substrat verwendet wurden. Die Ofentemperatur wurde variiert, wie in Tabelle 2 gezeigt.

Die Einstufungen erfolgten gemäss der nachfolgenden Bewertungsskala:

| Bewertung                             | Punkte |
|---------------------------------------|--------|
| Nicht klebrig                         | 10     |
| kaum klebrig                          | 9      |
| 45 sehr leichte Klebrigkeite          | 8      |
| leichte bis sehr leichte Klebrigkeite | 7      |
| leichte Klebrigkeite                  | 6      |

24

|   |                           |   |
|---|---------------------------|---|
|   | mässige Klebrigkeit       | 5 |
|   | sehr klebrig, kein Abriss | 4 |
|   | 5-25% Abriss              | 3 |
|   | 25-50% Abriss             | 2 |
| 5 | 50-75% Abriss             | 1 |
|   | 75-100% Abriss            | 0 |

## (6) Scheuerfestigkeit

10 Die Scheuerfestigkeit der Beschichtungen wurde gemäss ASTM D 2486 bestimmt, wobei eine "Gardner"-Scheuertestvorrichtung und das standardisierte Scheuermedium SC-2 verwendet wurden. Die Farben wurden mit Hilfe eines Applikators auf Lenetafolien mit einer Feuchtdicke von 175 µm aufgebracht. Anschliessend liess man die 15 Beschichtungen unter Normklimabedingungen (50% relative Luftfeuchtigkeit bei 23°C) 14 Tage lang trocknen. Die Trockenschichtdicke lag dann bei 36-39 µm. Anschliessend wurde der Scheuertest durchgeführt. Angegeben sind die Scheuerzyklen (Doppelhübe) bis zum Durchscheuern der Beschichtung.

20

## (7) Glanzmessungen

Der Spiegelglanz der Beschichtungen wurde gemäss ASTM D 523-89 bestimmt. Die Farben wurden mit Hilfe eines Applikators auf Lenetafolien aus klarem Polyester mit einer Nass- oder Feuchtdicke von 75 µm aufgebracht. Man liess die Beschichtungen unter Normklimabedingungen (50% relative Luftfeuchtigkeit, 23°C) etwa drei Tage lang trocknen. Anschliessend wurde die Messung des Glanzes durchgeführt.

30

(8) Messung der Glasübergangstemperatur ( $T_g$ )

Die Glasübergangstemperatur wird gemäss dem DSC-Verfahren (Differential Scanning Calorimetry, 20°C/min, midpoint) gemäss ASTM D 3418-82 gemessen.

## (9) Messung der Mindestfilmbildetemperatur (MFT)

Die Mindestfilmtemperatur (MFT) der Polymerisatdispersionen erfolgte in Anlehnung an Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl. Bd. 19, VCH Weinheim 1980, S. 17. Als Messgerät diente eine sogenannte Filmbildebahn (Metallplatte, an die ein Temperaturgradient angelegt wird und an die zur Temperaturkalibrierung an verschiedenen Stellen Temperatursensoren angebracht sind, wobei der Temperaturgradient so gewählt wird, dass das Ende der Filmbildebahn eine Temperatur oberhalb der zu erwarten-

den MFT und das andere Ende eine Temperatur unterhalb der zu erwartenden MFT aufweist.

Auf die Filmbildecke wird dann die wässrige Polymerisatdispersion aufgebracht. In den Bereichen der Filmbildecke, deren Temperatur oberhalb der MFT liegt, bildet sich beim Trocknen ein klarer Film aus, wohingegen in den kühleren Bereichen Risse im Film auftreten und bei noch niedrigeren Temperaturen sich ein weisses Pulver bildet. Anhand des bekannten Temperaturprofils der Platte wird die MFT visuell bestimmt.

(10) Ergebnisse:

Die nachfolgende Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse der vorstehend wiedergegebenen Untersuchungen:

Tabelle 2:

| 20 | Disper- | Scheuerfestigkeit <sup>1)</sup><br>[µm] | Glanz |      | Blockfestigkeit <sup>2)</sup> |    |    |    | Viskosität       |                  |
|----|---------|---|-------|------|-------------------------------|----|----|----|------------------|------------------|
|    |         |   | @20°  | @60° | B1                            | B2 | B3 | B4 | LS <sup>3)</sup> | HS <sup>4)</sup> |
|    | V1      | 830                                     | 39    | 60   | 85                            | 8  | 8  | 8  | 7                | 86               |
| 25 | 1       | 880                                     | 37    | 69   | 88                            | 8  | 8  | 7  | 7                | 88               |
|    | 2       | 1050                                    | 36    | 69   | 88                            | 8  | 8  | 7  | 7                | 87               |
|    | 3       | 935                                     | 38    | 71   | 89                            | 8  | 8  | 7  | 7                | 88               |
|    | 4       | 970                                     | 36    | 70   | 88                            | 8  | 8  | 4  | 7                | 85               |
| 30 | 5       | 1360                                    | 37    | 64   | 87                            | 8  | 8  | 7  | 7                | 88               |
|    | 6       | 1340                                    | 39    | 68   | 87                            | 8  | 8  | 8  | 7                | 88               |
|    | 7       | 1180                                    | 38    | 67   | 86                            | 7  | 8  | 3  | 3                | 88               |
|    | 8       | 1600                                    | 37    | 70   | 90                            | 8  | 8  | 2  | 4                | 84               |

<sup>1)</sup> Scheuerfestigkeit in Scheuerzyklen; zusätzlich ist die Trockenschichtdicke der Beschichtung in µm angegeben

35

<sup>2)</sup> B1 = Leneta-Folie, 30 min, 50°C, 1 kg  
 B2 = Leneta-Folie, 24 h, Raumtemperatur, 1 kg  
 B3 = Siegelpapier, 30 min, 50°C, 1 kg  
 B4 = Siegelpapier, 24 h, Raumtemperatur, 1 kg

40

<sup>3)</sup> Viskosität bei niedriger Schergeschwindigkeit in Krebs-Einheiten

<sup>4)</sup> Viskosität bei hohen Schergeschwindigkeiten, in Poise

45

## 26

Aus den Beispielen geht hervor, dass die erfindungsgemässen Polymerdispersionen 1 bis 8 zu Farben mit verbesserter Scheuerfestigkeit und erhöhtem Glanz führen, wohingegen die Blockfestigkeit und die Viskosität der Farben weitgehend unbeeinflusst bleiben.

5

10

135/ew

15

20

25

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. Wässrige Polymerdispersionen mit einer Mindestfilmbildetemperatur unterhalb +65°C, umfassend wenigstens ein filmbildendes Polymer in Form dispergierter Polymerteilchen, die eine Polymerphase P1 und eine davon verschiedene Polymerphase P2 enthalten, wobei die Polymerdispersion erhältlich ist durch radikalische wässrige Emulsionspolymerisation umfassend die folgenden Schritte:
  - i) Polymerisation einer ersten Monomercharge M1 zu einem Polymer P1 mit einer theoretischen Glasübergangstemperatur  $T_g^{(1)}$  (nach Fox) und
  - ii) Polymerisation einer zweiten Monomercharge M2 zu einem Polymer P2 mit einer von  $T_g^{(1)}$  verschiedenen, theoretischen Glasübergangstemperatur  $T_g^{(2)}$  (nach Fox)
- 20 in der wässrigen Dispersion des Polymeren P1, wobei entweder bei der Polymerisation der Monomercharge M1 oder bei der Polymerisation der Monomercharge M2 wenigstens ein Kettenübertragungsreagenz eingesetzt wird.
- 25 2. Wässrige Polymerdispersion nach Anspruch 1, wobei  $T_g^{(2)}$  wenigstens 10 Kelvin oberhalb  $T_g^{(1)}$  liegt.
3. Wässrige Polymerdispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Kettenübertragungsreagenz bei der Polymerisation der Monomercharge M2 eingesetzt wird, wenn  $T_g^{(2)} > T_g^{(1)}$  ist, oder bei der Polymerisation der Monomercharge M1 eingesetzt wird, wenn  $T_g^{(1)} > T_g^{(2)}$  ist.
- 35 4. Wässrige Polymerdispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Kettenübertragungsreagenz ausgewählt ist unter organischen Verbindungen, die wenigstens eine SH-Gruppe aufweisen.
- 40 5. Wässrige Polymerdispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Kettenübertragungsreagenz in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der in der jeweiligen Monomercharge M1 oder M2 enthaltenen Monomere, eingesetzt wird.

45

NAE 0417 99 KSc 135 ew 12.November 1999

6. Wässrige Polymerdispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Monomercharge M2 wenigstens 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der in der Monomercharge M2 enthaltenen Monomere, eines oder mehrerer C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylmethacrylate umfasst.

5

7. Wässrige Polymerdispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Monomercharge M1 umfasst:

10 - 30 bis 80 Gew.-% wenigstens eines Monomers M1a, ausgewählt unter den C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylestern der Acrylsäure,

15 - 20 bis 60 Gew.-% wenigstens eines weiteren Monomers M1b, ausgewählt unter den C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylestern der Methacrylsäure und vinylaromatischen Monomeren und

- 0 bis 20 Gew.-% eines oder mehrerer ethylenisch ungesättigter Monomerer, die von den Monomeren M1a und M1b verschieden und mit diesen polymerisierbar sind.

20

8. Wässrige Polymerdispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Monomerchargen M1 und M2 insgesamt 0,1 bis <3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der in den Monomerchargen M1 und M2 enthaltenen Monomere, wenigstens ein monoethylenisch ungesättigtes Monomer mit einer Säuregruppe oder dessen Salz umfassen.

25

9. Wässrige Polymerdispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Gewichtsverhältnis der in den Monomerchargen M1 befindlichen Monomere zu den in der Monomercharge M2 befindlichen Monomere im Bereich von 20:1 bis 1:20 liegt.

30

10. Verfahren zur Herstellung wässriger Polymerdispersionen, wie in einem der Ansprüche 1 bis 9 definiert, durch radikalische wässrige Emulsionspolymerisation umfassend die folgenden Schritte:

35

i) Polymerisation einer ersten Monomercharge M1 zu einem Polymer P1 mit einer theoretischen Glasübergangstemperatur T<sub>g</sub><sup>1</sup> (nach Fox) und

40

ii) Polymerisation einer zweiten Monomercharge M2 zu einem Polymer P2 mit einer von T<sub>g</sub><sup>(1)</sup> verschiedenen, theoretischen Glasübergangstemperatur T<sub>g</sub><sup>(2)</sup> (nach Fox)

45

## 3

in der wässrigen Dispersion des Polymeren P1, wobei entweder bei der Polymerisation der Monomercharge M1 oder bei der Polymerisation der Monomercharge M2 wenigstens ein Kettenübertragungsreagenz eingesetzt wird.

5

11. Verwendung der wässrigen Polymerdispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 9 als Bindemittel für Pigment und/oder füllstoffhaltige Beschichtungsmittel.

10 12. Verwendung nach Anspruch 11, wobei das Beschichtungsmittel eine Latexfarbe ist.

13. Latexfarbe, enthaltend als Bindemittel wenigstens eine wässrige Polymerdispersion wie in einem der Ansprüche 1 bis 9 definiert.

15

20

25

30

35

40

45

## Wässrige Polymerdispersionen

## 5 Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine wässrige Polymerdispersion mit einer Mindestfilmbildetemperatur unterhalb +65°C, umfassend wenigstens ein filmbildendes Polymer in Form dispergierter 10 Polymerteilchen, die eine Polymerphase P1 und eine davon verschiedene Polymerphase P2 enthalten, wobei die Polymerdispersion erhältlich ist durch radikalische wässrige Emulsionspolymerisation umfassend die folgenden Schritte:

15 i) Polymerisation einer ersten Monomercharge M1 zu einem Polymer P1 mit einer theoretischen Glasübergangstemperatur  $T_g^{(1)}$  (nach Fox) und

ii) Polymerisation einer zweiten Monomercharge M2 zu einem Polymer P2 mit einer von  $T_g^{(1)}$  verschiedenen, theoretischen Glas- 20 übergangstemperatur  $T_g^{(2)}$  (nach Fox)

in der wässrigen Dispersion des Polymeren P1, wobei entweder bei der Polymerisation der Monomercharge M1 oder bei der Polymerisa- 25 tion der Monomercharge M2 wenigstens ein Kettenübertragungsreaktion eingesetzt wird.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung der Polymerdispersionen und ihre Verwendung als Bindemittel für Be- 30 schichtungsmittel, insbesondere für Latexfarben.

35

40

45